

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 434 010 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **90124710.6**

(51) Int. Cl.⁵: **A61K 6/087, A61C 13/00,
C09J 5/02, C09J 163/00**

(22) Anmeldetag: **19.12.90**

(30) Priorität: **22.12.89 DD 336163**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
26.06.91 Patentblatt 91/26

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE

(71) Anmelder: **Vita Zahnfabrik H. Rauter GmbH &
Co KG
Spitalgasse 3
W-7880 Bad Säckingen(DE)**

(72) Erfinder: **Müller, Wolf-Dieter, Dr.
Dankmarsteig 69
O-1185 Berlin(DE)
Erfinder: Ludeck, Wolfgang, Dipl.-Ing.
Kaskelstrasse 19
O-1136 Berlin(DE)**

(74) Vertreter: **Werner, Hans-Karsten, Dr. et al
Deichmannhaus am Hauptbahnhof
W-5000 Köln 1(DE)**

(54) **Haftmittlergemisch (Blend) für die zahnärztliche Prothetik und dessen Verwendung als Dentalbindemittel.**

(57) In der zahnärztlichen Prothetik werden für Verbundsysteme vorrangig Edelmetalle, Nichte Edelmetalle bzw. deren Legierungen eingesetzt, die mit Kunststoffen oder Keramiken verkleidet werden. Die verwendeten Klebstoffe müssen eine große Druck-Scher-Festigkeit erreichen. Die bisher bekannten Haftvermittler erfüllen die gewünschte Eigenschaft nicht.

Der Haftvermittler besteht aus einem in einer Achatmühle hergestellten Stoffgemisch mit 50-90 Masse-% eines mittelmolekularen Dianepoxidharzes und 50-10 Masse-% eines carboxylgruppenhaltigen Methyl/Ethylacrylat-Copolymeren mit einer Säurezahl von 7-100, das auf die durch Strahlen mit amorphem Quarz vorbehandelte Metalloberfläche aufgestreut oder aufgesprüht und anschließend bei 90°C aufgeschmolzen und bei 160°C getempert wird.

Die Erfindung findet Anwendung bei der Herstellung von Metall-Kunststoff-Verbundsystemen mit hoher Druck-Scherfestigkeit.

EP 0 434 010 A1

HAFTVERMITTLERGEMISCH (BLEND) FÜR DIE ZAHNÄRZTLICHE PROTHETIK UND DESSEN VERWENDUNG ALS DENTALBINDEMittel

Die Erfindung betrifft einen Haftvermittler für die zahnärztliche Prothetik und dessen Verwendung als Dentalbindemittel, der speziell bei der Verblendung und Reparatur von Kronen, Brücken und Prothesen eingesetzt werden kann.

In der zahnärztlichen Prothetik werden für Verbundsysteme vorrangig Edelmetalle bzw. Nichtedelmetalllegierungen eingesetzt, die mit geeigneten keramischen Substanzen bzw. insbesondere mit Kunststoffen verblendet werden. Sowohl bei Metall-Keramik als auch insbesondere bei Metall-Kunststoff-Restaurationen werden dabei zur Abdeckung der Farbe des Metalls und zur Erzielung der gewünschten Zahnfarbe der den Haftvermittler enthaltenden Grundierungsschicht Opakerfüllstoffe wie z.B. Titandioxid oder Zinkoxid sowie ggf. weitere Füllstoffe zugesetzt.

Im Falle von Metall-Kunststoff-Verbunden ist häufig die mit den verwendeten Haftvermittlern erzielbare Verbundfestigkeit zwischen beiden Werkstoffen ohnehin nicht befriedigend und wird bei zusätzlicher Verwendung von Opaker-Füllstoffen meistens soweit herabgesetzt, daß der Einbau von Retentionshilfen, z.B. in Form von Perlen, Schlaufen oder Netzen, erforderlich wird. Neben dem Aufwand sind der gestiegene Platzanspruch und auch die nicht gleichmäßige Wirksamkeit in der Randzone solcher Verbundsysteme als negativ zu betrachten.

Durch die Variation des Haftvermittlertyps und des Opaker- bzw. Füllstoffzusatzes wurde versucht, die genannten Nachteile zu eliminieren (DE-PS 30 01 616, DE-PS 21 62 608, DE-PS 33 32 179). Den Anforderungen an die Festigkeit und dauerhafte mediale Belastbarkeit der damit hergestellten Verbundsysteme konnte jedoch auch dadurch nicht ausreichend entsprochen werden.

Weiterhin hat sich gezeigt, daß Phosphon- oder Phosphorsäureesterverbindungen zwar häufig gute Haftvermittelnde Eigenschaften besitzen, jedoch die Stabilität der damit hergestellten Verbundsysteme unter den medialen Bedingungen der Mundhöhle als nicht ausreichend anzusehen ist (DE-PS 28 18 068, DE-OS 27 11 234, DE-PS 27 39 282, US-PS 3 882 600).

Auch Haftvermittler auf der Basis von alpha-Cyanacrylaten haben sich als nicht ausreichend geeignet erwiesen. Weiterhin wurden zahlreiche Haftvermittler auf der Basis von speziellen polymerisierbaren Acrylsäureestern und/oder Methacrylsäureestern in Kombination mit ungesättigten OH- und/oder COOH-haltigen Monomeren für den Einsatz als Dentalbindemittel vorgeschlagen (DE-PS 25 37 528, DE-PS 33 32 179, JP-OS 14 318/1967,

JP-OS 29 195/1970, DE-PS 36 17 127). Dabei müssen z.T. aufwendige Monomersynthesen durchgeführt und ein erhöhter Applikationsaufwand beim Einsatz dieser Systeme als Dentalbindemittel, insbesondere durch die erforderlichen, speziellen Polymerisationstechniken, erbracht werden. Über die damit erzielbaren Verbundfestigkeiten und die sonstigen Eigenschaften des damit hergestellten Prothetikmaterials werden keine Angaben gemacht. Es liegt jedoch die Vermutung nahe, daß die Haftvermittlerwirkung, insbesondere bei längerer medialer Belastung des genannten Prothetikmaterials in der Mundhöhle, nicht zufriedenstellend ist. Ein weiterer wesentlicher Nachteil dieser Variante besteht in der Neigung solcher polymerisierbarer Systeme zur Schrumpfung und damit zu starker Randspaltbildung bei dem damit hergestellten Prothetikmaterial. Es wurde auch schon ein Haftvermittler beschrieben, der viele der vorher genannten Mängel beseitigt, aber den Nachteil hat, daß trotz hoher Verbundfestigkeit, auch nach medialer Beanspruchung, der Bruch nach der Belastung immer in der Grenzfläche zwischen dem opaken Haftvermittler und der Legierungsoberfläche erfolgt.

Aufgabe der Erfindung ist es, einen Haftvermittler für die zahnärztliche Prothetik zu entwickeln, der als Dentalbindemittel eingesetzt werden kann und dabei zu einer hohen Festigkeit im Verbund Edelmetall bzw. Edelmetalllegierung bzw. Nichtedelmetall bzw. Nichtedelmetalllegierung und Deckkunststoff (auf Polymethylmethacrylatbasis) führt, die auch nach längerer Beanspruchung unter medialer Belastung in der Mundhöhle erhalten bleibt.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß der Haftvermittlergrundstoff aus einem Gemisch von einem mittelmolekularen Dianepoxidharz (Epoxidäquivalent >210 , vorzugsweise 350) und einem Methyl/Ethylacrylat-Copolymeren (Molmasse $M_n = 5 \times 10^4$ bis $1,5 \times 10^5$; Säurezahl 23-100 mg KOH/g) besteht. Der Molmasseanteil des Epoxidharzes beträgt 50-90 Masse-%, der des Copolymeren 10-50 Masse-%. Für die Mischung mit Copolymeren der Säurezahl 23 beträgt das bevorzugte Masseverhältnis 70/30, bei Verwendung des Copolymeren mit der Säurezahl 62 beträgt das Masseverhältnis 60/40. Die Herstellung des Gemisches erfolgt durch Vermahlen in einer Kugelmühle, bevorzugt in einer Achatmühle.

Der erfindungsgemäße Haftvermittler kann technisch einfach und ökonomisch vorteilhaft als Dentalbindemittel in der zahnärztlichen Prothetik und entsprechend der dort hierzu üblicherweise angewendeten Praxis eingesetzt werden. Hierzu wird die Oberfläche des Metalls oder einer Legie-

nung in einer für dentale Zwecke üblichen Zusammensetzung beruhenden Prothetikgrundgerüstes zunächst in an sich bekannter Weise, vorzugsweise durch Strahlen mit silanisiertem Quarz der Korngröße 160 bis 250 μm , vorbereitet.

Auf das so vorbehandelte Prothetikgrundgerüst wird das Dentalbindemittel (der erfindungsgemäß zusammengesetzte Haftvermittler) durch Streuen oder Sprühen aufgetragen.

Durch anschließendes Aufschmelzen bei 90 - 120 °C, vorzugsweise 90 °C, wird eine ca. 50 - 100 μm dicke Haftvermittlerschicht gebildet. Zur Erzielung einer optimalen Eigenfestigkeit der Haftvermittlerschicht ist eine Temperung bei 140 - 180 °C, vorzugsweise bei 160 °C, über 15 bis 90 Minuten, vorzugsweise 60 Minuten, erforderlich. Anschließend wird der endgültige Verbund mit dem jeweiligen Deckkunststoff durch Beschichten mit einer hierzu üblichen Mischung, z.B. bestehend aus PMMA, MMA und einem Initiatorsystem, und deren anschließende Polymerisation, z.B. mittels einer hydropneumatischen Heißpolymerisation, hergestellt. Der erfindungsgemäße Haftvermittler bewirkte bei der Verwendung als Dentalbindemittel überraschenderweise zum einen hervorragende Verbundfestigkeiten in dem damit hergestellten zahnärztlichen Prothetikmaterial, die auch bei medialer Beanspruchung unter den Bedingungen in der Mundhöhle lange erhalten blieben, und wies zum anderen trotz des Gehaltes an Epoxidverbindungen keinerlei physiologisch bedenkliche Nebenwirkungen auf.

Die Erfindung soll nachstehend an drei Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1: Haftvermittlerzusammensetzung

60 Masseanteile in % Dianepoxidharz (Epoxidäquivalent 350), 40 Masseanteile in % carboxylgruppenmodifiziertes PMMA/EA-Copolymer (Säurezahl 62,0 mg KOH/g), 15 Minuten in einer Achatmühle vermahlen.

Beispiel 2: Haftvermittlerzusammensetzung

70 Masseanteile in % Dianepoxidharz (Epoxidäquivalent 350), 30 Masseanteile in % carboxylgruppenmodifiziertes PMMA/EA-Copolymer (Säurezahl 23,0 mg KOH/g), 15 Minuten in einer Achatmühle vermahlen.

Beispiel 3:

Ein zahnärztliches Prothetikgrundgerüst aus einer Ni-Cr-Mo-Al-Legierung der Zusammensetzung 69,6/16,7/5,6/4,2 Masseanteile in % wurde zu-

nächst durch Sandstrahlen mit silanisiertem, amorphem Quarz der Korngröße 160 bis 200 μm vorbehandelt. Auf das so vorbereitete Material wurde der Haftvermittler, das entsprechend der Zusammensetzung nach Beispiel 1 oder Beispiel 2 erhaltene Pulvergemisch, aufgestreut, bei 90 °C aufgeschmolzen, so daß eine gleichmäßige Haftvermittlerschicht auf der Legierungsoberfläche gebildet und 60 Minuten bei 160 °C vorgehärtet wird. Anschließend wurde der endgültige Verbund des so vorbereiteten Grundgerüstes in an sich bekannter Weise durch Beschichten mit einem Deckkunststoff einer hierzu üblichen Mischung, bestehend aus PMMA, MMA und einem Initiatorsystem, und deren hydropneumatischer Heißpolymerisation hergestellt. Es wurden Druck-Scher-Festigkeiten von 16,0 MPa nach der Herstellung sowie 14,5 bzw. 17,0 MPa in Simulationstests für die mediale Belastbarkeit unter Bedingungen der Mundhöhle nach 60 bzw. 10.000 Thermalzyklen zwischen 288 und 338 K im Wasserbad erhalten. Das sich nach der Druck-Scher-Belastung aufzeigende Bruchbild weist auf einen sehr festen Verbund zwischen Haftvermittler und Legierungsoberfläche hin, da die Bruchfläche im Bereich zwischen dem Haftvermittler und dem Deckkunststoff liegt. Somit wird die Legierungsoberfläche durch den Haftvermittler auch vor Angriffen durch korrosive Medien geschützt.

Ansprüche

1. Haftvermittler für die zahnärztliche Prothetik, dadurch gekennzeichnet, daß der Haftvermittler aus 50-90 Masseanteile in % eines Dianepoxidharzes (mit einem Epoxidäquivalent >210) und 10 - 50 Masseanteile in % eines auf Methyl/Ethylacrylat basierenden carboxylgruppenhaltigen Copolymers (Molmasse $M_n = 5 \times 10^4$ bis $1,5 \times 10^5$ und einer Säurezahl von 7,0-100 mgKOH/g) besteht.
2. Haftvermittler nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Dianepoxidharz mit einem Epoxidäquivalent von 350 und 60-70 Masseanteil in % eingesetzt wird.
3. Haftvermittler nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymer bei einer Säurezahl von 62 mit 40 Masseanteilen in % und bei einer Säurezahl von 23 mit 30 Masseanteilen in % eingesetzt wird.
4. Verfahren zur Herstellung eines Haftvermittlers nach Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Bestandteile in einer Kugelmühle 15 Minuten gemischt werden.
5. Verfahren zur Anwendung eines Haftvermittlers

nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Haftvermittler auf die Oberfläche aufgespritzt oder aufgespritzt wird.

6. Verfahren zur Anwendung eines Haftvermittlers nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Haftvermittler bei 90 bis 120 °C aufgeschmolzen und damit die Haftvermittlerschicht auf der Oberfläche gebildet wird. 5
7. Verfahren zur Anwendung eines Haftvermittlers nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Haftvermittler anschließend bei 140 bis 180 °C, vorzugsweise bei 160 °C, 15 bis 90 Minuten, vorzugsweise 60 Minuten, vorgehärtet wird. 10 15
8. Verwendung des Haftvermittlers für die zahnärztliche Prothetik als Dentalbindemittel, dadurch gekennzeichnet, daß ein gemäß Ansprüchen 1 bis 7 zusammengesetzter Haftvermittler auf eine an sich bekannte Weise durch Sandstrahlen mit amorphem Quarz der Korngröße 50,90 bis 160, 160 bis 200, 250, 300 bis 400 und 400 bis 500 µm vorbehandelte Oberfläche eines zahnärztlichen Prothetikgerüsts aus Edelmetall oder Nichtedelmetall, bzw. entsprechenden Legierungen, aufgebracht und mit heißhärtendem Deckkunststoff beschichtet wird. 20 25 30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90124710.6

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch
A	FR - A - 2 344 280 (EHRNFORD) * Ansprüche 1, 8 *	1
D, A	DE - C2 - 3 617 127 (G-C DENTAL INDUSTRIAL CORP.) * Anspruch 1 *	1
A	US - A - 4 882 372 (WOO et al.) * Anspruch 1; Beispiele; Spalte 1, Zeilen 24-31 *	1, 7
A	EP - A2 - 0 077 096 (SHELL INTERNATIONALE RE- SEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.) * Anspruch 1; Beispiele *	1, 7
A	EP - A2 - 0 286 904 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) * Ansprüche 1, 6 *	1
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt		
Recherchenort WIEN	Abschlußdatum der Recherche 12-03-1991	Prüfer PUSTERER
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument</p> <p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>		

THIS PAGE BLANK (USPTO)